



OZONLAMA VE FİLTASYON İŞLEMİNİN SULARIN DEMİR VE MANGAN İÇERİĞİNE ETKİSİ

Habibe Selçuk¹, Y. Sedat Velioglu^{1*}, Zehra Baloglu²

¹Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Gölbaşı, Ankara Türkiye.

²Halk Sağlığı Genel Müdürlüğü, Sıhhiye, Ankara Türkiye.

Geliş / Received: 06.07.2019; Kabul / Accepted: 25.10.2019; Online baskı / Published online: 26.11.2019

Selçuk, H., Velioglu, Y. S., Baloglu, Z. (2019). Ozonlama ve filtrasyon işleminin suların demir ve mangan içeriğine etkisi. *GIDA* (2019) 44 (6): 1210-1221 doi: 10.15237/gida.GD19109

Selçuk, H., Velioglu, Y. S., Baloglu, Z. (2019). (2019). Effects of ozonation and filtration on the iron and manganese contents of water. GIDA (2019) 44 (6): 1210-1221 doi: 10.15237/gida.GD19109.

ÖZ

Sularda farklı nedenlerle bulunabilen demir (Fe) ve mangan (Mn) elementleri suyun kalitesini azaltmaktadır. “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik”te içme sularında izin verilen Fe miktarı 200 µg/L ve Mn miktarı 50 µg/L olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada iki farklı pH'daki deiyonize suya izin verilen düzeyde ve bunun iki katı düzeyde Fe ve Mn ayrı ayrı veya karışım haline eklenmiş ve ozonlama ile selüloz asetat (CA) filtreden geçirme işlemlerinin bu iki elementin giderimine etkisi ICP-MS yöntemi ile belirlenmiştir. Uygulanan koşullarda ozonlama ve CA filtreden süzme işleminin pH'sı 7.0 olan sulardan Fe ve Mn gideriminde herhangi bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Suyun pH'sı 8.5 olduğunda ozonlama işleminden bağımsız olarak filtrasyon işlemi ile Fe % 96 oranında giderilebilmiştir. pH'sı 8.5 olan sularda ozonlama ve filtrasyon işlemlerinin tek başına Mn gideriminde etkili olmadığı anlaşılmıştır. Mn, pH'sı 8.5 olan suya Fe ile birlikte katıldığında giderim işleminde %95 başarı sağlanmıştır. Suyu eklenen başlangıç Fe ve Mn miktarı giderim işleminde önemsiz bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Su, demir, mangan, sülfat, ozonlama, filtrasyon, ICP-MS

EFFECTS OF OZONATION AND FILTRATION ON THE IRON AND MANGANESE CONTENTS OF WATER

ABSTRACT

Iron (Fe) and manganese (Mn) can be found in water with several reasons, which reduces water quality. The regulation of “Water for Human Consumption” permitted Fe and Mn levels in drinking water as 200 µg/L and 50 µg/L, respectively. In this study, Fe and Mn were added to deionized water either separately or as a mixture at permitted levels and twice at pH7.0 and pH 8.5. Effects of ozonation and filtration through cellulose acetate (CA) filter on removal of these elements were determined using ICP-MS method. It was observed that ozonation and filtration had no effect on Fe and Mn removal at pH7.0. However, when pH was adjusted to 8.5, Fe was able to be removed 96% after using only filtering. At this pH, ozonation and filtration were not effective on Mn removal. When Fe and Mn were added together into water at pH 8.5 their removal were achieved by 95% by ozonation supported with filtering. Initial Fe and Mn contents had no effect on the removal.

Keywords: Water, iron, manganese, sulphate, ozonation, filtration, ICP-MS

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

velioglu@ankara.edu.tr

Tel: (+90) 312 203 3300/3619

Faks: (+90) 312 317 8711

GİRİŞ

İnsan beslenmesinde su yadsınamayacak kadar önemli bir yerdedir. Bunun için su; kokusuz, renksiz, berrak, içimi serinletici olmalı ve ayrıca suyun içerisinde patojen mikroorganizma ve sağlığa zararlı kimyasal maddeler bulunmamalıdır (Çakmakçı vd. 2013).

Demir, yeryüzünde en fazla bulunan dördüncü elementtir (Yardımcı 2001, Sharma 2002) ve sulara düşük konsantrasyonlarda bulunduğu takdirde insan sağlığına zararlı değildir fakat ekonomik ve görünüş açısından suda bulunması istenmez. Demir, çamaşır, mutfak ve banyo eşyaları üzerinde leke, zamanla demir bakterileri oluşumuna, bu bakterilerin ölümü sonucunda da istenmeyen tat ve kokuya neden olur (Çakmakçı 2006).

Kaya ve topraklardan aşınma yolu ile ya da insan faaliyetlerinin bir sonucu olarak (madencilik, endüstriyel atıklar ve atık depolama alanlarındaki sızıntı) yeraltı sularına fazlaca geçen mangan, doğada genellikle elementer halde değil okside olmuş halde bulunmaktadır (Anonim 2016). Ancak sudaki mangan miktarının yüksek olması istenilmeyen bir durumdur. Çünkü su, havayla temas ettiğinde Mn(II), Mn(IV)'e dönüşmektedir. Bu dönüşüm su tadına ve renge etki etmektedir. Ayrıca Mn(IV) çökeltisi ev eşyalarında, borularda ve giysilerde lekeler bırakmaktadır (Oğuz 2015).

Açık mavi renge ve kendine has keskin bir kokuya sahip olan ozon, su dezenfeksiyonunda ve genel olarak gıda endüstrisinde gıda ve ortam dezenfeksiyonunda, atık su arıtımında kullanılmaktadır (Anonim 2005b). Ayrıca ozon; endüstriyel tesislerde soğutma suları, yüzme havuzları, hastane ön arıtma sistemleri, diş hekimliği ve tıp gibi farklı alanlarda dezenfektan olarak kullanılmaktadır (Nagayoshi vd. 2004, Öztekin vd. 2006).

Yukarıda belirtildiği üzere suda demir ve mangan bulunması istenmemektedir. Bu çalışma ile ozon ve filtrasyon uygulamalarının sudaki demir (Fe) ve mangan (Mn)'in gideriminde ne düzeyde etkili olduğu, ayrıca su pH'sının ve bu elementlerin

başlangıç dozlarının giderim etkinliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Su: Çalışmada Sartorius marka Arium 611VF model saf su jeneratöründen elde edilen 1. derece 18.2 MΩ/cm ultra saf su (ISO 3696'da tanımlı) kullanılmıştır. Sular gece boyunca buzdolabında dinlendirilmiş ve sabah soğutucudan çıkarılıp sıcaklığı 15 °C'ye ulaştığında işlemlere başlanmıştır. pH'nın giderim üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek için iki farklı pH'daki (7.0 ve 8.5) su kullanılmıştır.

Ozon jeneratörü: Çalışmada 20g/saat kapasiteli Opal marka OG 20 model ozon jeneratörü kullanılmıştır. Jeneratörden elde edilen ozon gazı, silikon bir hortum ve 10 µm gözenek çaplı paslanmaz çelik poröz dağıtıcı (Fisher Scientific, Solvent Inlet Filter) kullanılarak suya verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar ve diğer malzemeler:

Suya, %2'lik HNO₃ içeren 1000 µg/mL konsantrasyonunda olan High Purity marka (North Charleston, SC, ABD) Fe ve Mn standartları katılmıştır. Ozonlanan su örnekleri 0.45 µm gözenek çapındaki selüloz asetat membran filtreden (CA) (Sartorius, Almanya) süzülmüştür. Ozonlama ve filtrasyon işlemlerinin ardından Fe ve Mn analizi yapılacak su örnekleri, metallerin stabil olabilmesi için pH<2.0 olacak şekilde %1 oranında HNO₃ ile asitlendirilmiştir.

Yöntem

Çalışmada sulara demir (200 ve 400 ppb), mangan (50 ve 100 ppb) ayrı ayrı eklenmiştir. Bu iki doz ayrıca karışım halinde tek seferde yani demir+mangan karışımı (200+50 ppb ve 400+100 ppb) olarak farklı pH'lardaki (7.0 ve 8.5) sulara eklenmiştir. Ozon gazı söz konusu elementleri içeren sulara kontrollü şartlarda 5 dk boyunca verilmiştir. Sulara katılan kontaminant miktarları İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'te (Anonim 2005a) izin verilen değerler ve bu değerlerin iki katı olarak seçilmiştir.

Sıcaklığı 15 °C'ye ayarlanmış su örnekleri (12 adet) birer litrelik vidalı kapaklı cam şişelere konulmuştur. Bu 12 örneğin 6 tanesi doğrudan kullanılmış (pH 7.0), diğer altısının ise pH'sı 0.1 N NaOH ile 8.5'e ayarlanmıştır. Bu işlemi takiben sulara Fe ve Mn standartları istenilen konsantrasyonu sağlayacak düzeyde katılmıştır. Çalışmada pH ayarlanmasının ardından Fe ve Mn katılmasının su pH'sını tekrar düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bunun için sulara önce Fe ve Mn katılmış ardından pH ayarlaması yapılmıştır.

Su örneklerine ozon uygulanması: pH ayarlaması yapılan ve farklı miktarlarda Fe ve Mn içeren sulara jeneratörden elde edilen ozon 5 dakika boyunca kontrollü şartlarda verilmiştir. Bu işlem ağzı folyo ile kapalı bir şişe içerisinde

gerçekleştirilmiş olup, homojen bir ozonlama prosesi için bu şişeler işlem boyunca Gesellschaft für Labortechnik (GFL) marka çalkalayıcı ile çalkalanmıştır. Ozon gazının, toksik etkisinden korunmak için tüm işlemler çeker ocak altında ve eldiven kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm uygulamalar 23±2 °C laboratuvar koşullarında yapılarak sıcaklık değişiminden kaynaklanabilecek hataların önüne geçilmesi planlanmıştır.

Renk, pH, iletkenlik, sıcaklık ve ozon düzeyi ölçümleri: Ozon ile muamele edildikten hemen sonra örneklerin pH, renk, iletkenlik, sıcaklık ve ozon düzeyi ölçümleri yapılmış olup analizlerde Çizelge 1'de belirtilen yöntem ve ekipmanlar kullanılmıştır.

Çizelge 1. Renk, pH, iletkenlik ve ozon ölçüm yöntem ve ekipmanları
Table 1. Equipment and methods used for colour, pH, conductivity and ozone measurements

Parametre <i>Analyte</i>	Yöntem <i>Method</i>	Ekipman <i>Equipment</i>
pH <i>pH</i>	TS EN ISO 10523 metodu (TS 2013) <i>TS EN ISO 10523 method</i> (TS 2013)	pH elektrodu <i>pH electrode</i>
İletkenlik <i>Conductivity</i>	TS 9743 EN 27888 metodu (TS 2012a) <i>TS 9743 EN 27888 method</i> (TS 2012a)	İletkenlik elektrodu <i>Conductivity electrode</i>
Renk <i>Colour</i>	Spektrofotometrik metot (TS 2012b) <i>Spectrophotometric method</i> (TS 2012b)	Spektrofotometre (Hach Lange, Model Dr 2800) <i>Spectrophotometer</i> (Hach Lange, Model Dr 2800)
Ozon <i>Ozone</i>	İndigo Metodu (Rakness vd. 1996) <i>Indigo method</i> (Rakness et al. 1996)	Ozon test kiti (Merck Accuvac) ve Spektrofotometre <i>Ozone test kit (Merck Accuvac) and spectrophotometer</i>

Ozon düzeyinin ölçümünde kullanılan ozon kitlerinin kullanımı: Kitin sivri ucu 50 mL'lik behere alınan ozonlanmış su içerisinde kırılır. Suyun kitin içine girmesi sağlanır ve ardından spektrofotometrede 600 nm dalga boyunda ölçüm yapılır. Ölçüm yapılan suların ozon düzeyi ne kadar yüksekse kitin içindeki sıvının rengi o kadar açık olması beklenir. Renk ölçümü amacıyla saf su ile sıfırlanmış spektrofotometrede 1 cm optik yollu kuvars küvette 455 nm'de spektral okumalar yapılmıştır.

Filtrasyon: pH, renk, iletkenlik, sıcaklık, ozon düzeyi ölçümleri yapılan sular 0.45 µm gözenek çapındaki selüloz asetat filtre ile süzülmüştür. Ozonlanmış örnekler süzülükten sonra metallerin stabil olabilmesi için pH<2 olacak şekilde %1'lik HNO₃ ile asitlendirilmiştir.

Fe ve Mn düzeylerinin ICP-MS ile belirlenmesi: Demir ve mangan analizi Agilent marka 7700 seri ICP-MS cihazı ile yapılmıştır. Örneklerin filtrasyonunun ardından

asitlendirilmiş Fe ve Mn içeren suların analizi EPA 6020A metoduna göre ICP-MS (çift indüklenmiş plazma emisyon kütle spektrometresi, Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) cihazı ile yapılmıştır. ICP-MS cihazının çalışma prensibi şöyledir: Örnekteki elementler ICP aygıtında iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine (MS) gönderilir ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılıp ölçülür. Bu cihazda ölçümler içme-kullanma sularında çözünmüş Fe ve Mn için 10-400 ppb ölçüm aralıklarındaki kantitatif tayinleri kapsamaktadır. Bu yüzden saf sulara katılan kontaminant miktarları en fazla 400 ppb olarak ayarlanmıştır. Cihazdan maksimum performans alınması için ortam sıcaklığı 28-30 °C, bağıl nem %20-80 olarak ayarlanmıştır. Fe ve Mn ölçümü için standart metotta belirtildiği üzere plazma olarak He gazı kullanılmıştır. Kullanılan He gazı yüksek saflıkta (%99.99) olup bu gazın basıncı 1 bar olarak ayarlanmıştır. Aygıttaki okumalar 3 kez yapılmış olup sonuçlar ortalama değer olarak verilmiştir. Analiz sonucunda konsantrasyonu en yüksek kalibrasyon standardının üstünde çıkan örnekler kalibrasyon eğrisinin aralığına düşecek şekilde seyreltilerek tekrar okuma yapılmıştır. Çalışmada örneklerdeki ölçümlerle birlikte Uluslararası Referans Madde (European Reference Materials) (ERM) de kullanılmıştır. ERM, bulguların

güvenilirliğinin kontrolünü sağlamak amacıyla örnek gibi analiz edilen, izlenebilirliği olan ve konsantrasyonu bilinen bir çözeltilidir. Fe ve Mn'in çalışmada kullanılan dozları için Inorganic Ventures markalı ERM kullanılmış olup bunun değerleri normal, en düşük ve en yüksek olarak Fe için sırasıyla 201,181, 221, Mn için ise 52.5, 47.3 ve 57.8 ppm'dir.

İstatistiksel analizler

Örnekler arasındaki farkın anlamlı olup olmadığını belirleme amacıyla varyans analizi ve takiben Duncan testi ile yapılmıştır. Bu analizlerde %95 güven seviyesi (P<0,05) dikkate alınmıştır. İstatistiksel değerlendirmelerde SPSS 16.0 paket programlarından yararlanılmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA Suyun pH'sının Ayarlanması Üzerine Fe ve Mn'in Önce veya Sonra Katılmasının Etkisi

Ozonlamadan önce ve sonra yapılan pH ölçümlerinde standartların içerisinde HNO₃ olması nedeniyle Fe katılan su örneklerinin pH'larında %35-40 oranında düşme gözlenmiştir (Çizelge 2). Bu nedenle suyun istenilen pH'sını koruyabilmek için, suya önce Fe ve Mn katılıp ardından pH ayarlanması yapılmıştır.

Çizelge 2. Suya Fe, Mn katımı ve pH ayarlanma sıralamasının pH'ya etkisi (n=2)

Table 2. Effects of Fe and Mn addition and pH adjustment sequencing on pH (n=2)

Fe ve Mn katımı öncesi pH <i>pH before Fe and Mn addition</i>	Uygulama <i>Treatment</i>	Mineral <i>Mineral</i>	Fe ve Mn katımı sonrası pH <i>pH after Fe and Mn addition</i>
8.5	Önce pH ayarlanması sonra mineral ilavesi <i>First pH adjustment and then mineral addition</i>	Fe	5.85±0.07 ^b
		Mn	7.80±0.00 ^c
		Fe+Mn	5.60±0.14 ^b
	Önce mineral ilavesi sonra pH ayarlanması <i>First mineral addition followed by pH adjustment</i>	Fe	8.35±0.07 ^d
		Mn	7.95±0.07 ^c
		Fe+Mn	7.80±0.42 ^c
7.0	Önce pH ayarlanması sonra mineral ilavesi <i>First pH adjustment and then mineral addition</i>	Fe	3.65±0.07 ^a
		Mn	6.55±0.21 ^a
		Fe+Mn	3.60±0.00 ^a
	Önce mineral ilavesi sonra pH ayarlanması <i>First mineral addition followed by pH adjustment</i>	Fe	6.85±0.21 ^c
		Mn	7.15±0.35 ^a
		Fe+Mn	7.05±0.49 ^d

^{a,b,c} Aynı elementler için aynı sütundaki farklı harfler Duncan testine göre farklı grupları ifade etmektedir.

^{a,b,c} For each element different letters in same column indicate different groups according to Duncan's test.

Fe, Mn, pH ve Ozonlamanın Suyun Rengine Etkisi

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre 1. 2. 3. ve 4. kalite sınıfına giren suların renkleri en fazla

sırasıyla 5, 50, 300 ve + 300 Pt-Co olabilmektedir. Çalışmada yapılan uygulamanın su rengi üzerine etkisi incelenmiştir. Bulgular Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. pH, uygulama, mineral ve dozunun su rengi üzerine etkisi (n=2)
Table 3. Effects of pH, treatment, mineral addition and its dose on colour of water (n=2)

pH	Uygulama	Mineral	Doz (ppb)	Renk (Pt-Co) Colour (Pt-Co)
pH	Treatment	Mineral	Dose (ppb)	
8.5	İşlem yok No treatment	Fe	400	5.50±0.71 ^a
			200	0.00±0.00 ^a
		Mn	100	4.50±6.36 ^a
			50	0.00±0.00 ^a
		Fe+Mn	400+100	9.50±2.12 ^a
			200 +50	1.00±1.41 ^a
	Ozonlama Ozonation	Fe	400	14.00±2.82 ^b
			200	0.50±0.70 ^a
		Mn	100	12.00±5.66 ^a
			50	4.00±2.83 ^a
		Fe+Mn	400+100	19.00±2.83 ^b
			200 +50	1.00±1.43 ^a
7.0	İşlem yok No treatment	Fe	400	4.50±0.70 ^a
			200	0.50±0.70 ^a
		Mn	100	1.50±0.70 ^a
			50	1.00±1.41 ^a
		Fe+Mn	400+100	4.00±1.41 ^a
			200+50	0.50±0.70 ^a
	Ozonlama Ozonation	Fe	400	5.00±4.24 ^a
			200	0.00±0.00 ^a
		Mn	100	38.00±2.83 ^b
			50	25.50±3.54 ^b
		Fe+Mn	400+100	9.00±1.41 ^a
			200 +50	2.50±3.54 ^a

^{a,b,c} Aynı elementin aynı dozu için sütundaki farklı harfler Duncan testine göre farklı grupları ifade etmektedir.

^{a,b,c} For same dose of each element, different letters in a column indicate different groups according to Duncan's test.

Çalışmada 8.5 ve 7.0 pH'da Fe'in suya 400 ve 200 ppb olarak 2 ayrı miktarda katılmasına karşın ozonlama yapılmadığı takdirde gözle görülür bir renk değişimi gözlenmemiştir. Ölçülen renk değerleri yönetmelik bakımından sorun yaratmayacak düzeydedir. 200 ppb Fe içeren su 5 dakika süreyle ozonlandığında her iki pH'da da bir renk değişimi olmamıştır. Ancak 400 ppb Fe içeren ve pH'sı 7.0 olan su ozonlandığında gözle

görülür bir renk değişimi olmamasına karşın, aynı koşullarda ancak farklı olarak suyun pH'sı 8.5 olduğu takdirde renk, yönetmelikte 1. kalite olarak belirtilen su sınıfına giremeyecek düzeye ulaşmaktadır.

pH 8.5 ve pH 7.0'da Mn suya tek başına katıldığında eklenen Mn miktarından bağımsız olarak herhangi bir renk değişimi görülmemiştir.

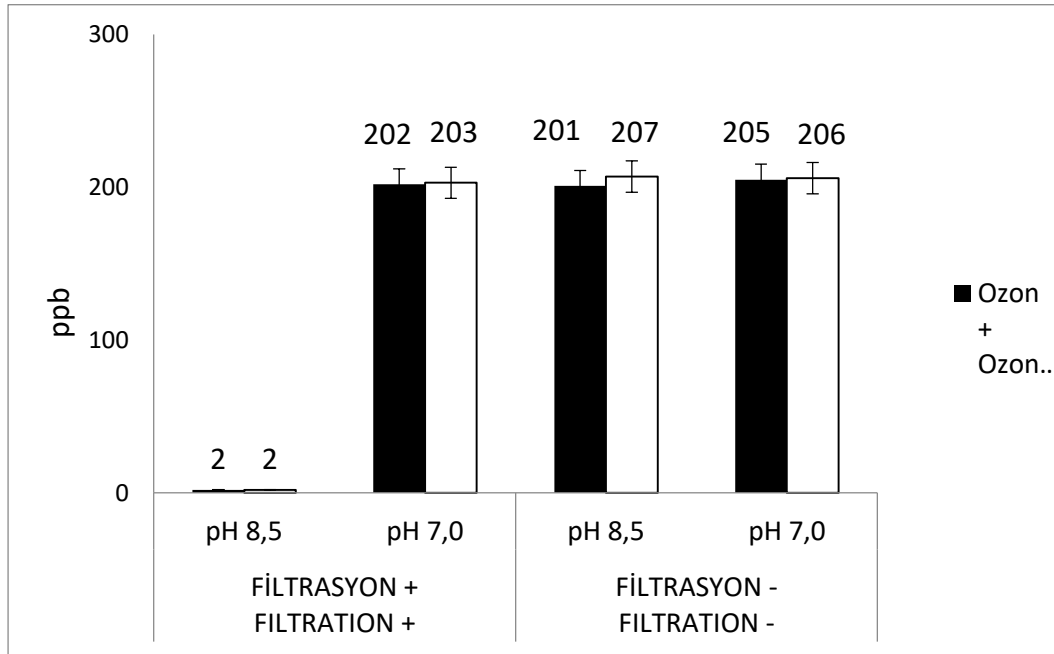
Fakat bu suyun pH'sı 8.5 ve içerdiği Mn miktarı 100 ppb olduğunda renk açısından yönetmelikte belirtilen 1.kalite su sınıfına giremediği anlaşılmıştır. Su pH'sının 7.0 ve suyun içerdiği Mn miktarının 100 ppb olduğu koşullarda ise 5 dakika ozonlama sonucu fark edilebilir bir renk değişimi gözlenmiştir.

Fe ve Mn pH 8.5 ve pH 7.0'de sırasıyla 200 ve 50 ppb düzeylerinde birlikte suya katıldığında hiç bir renk değişimi olmamıştır. pH 7.0'da Fe ve Mn düzeyleri 400 ve 100 ppb olduğu takdirde yine herhangi bir değişim olmamıştır. Fakat pH 8.5'te Fe ve Mn sırasıyla 400 ve 100 ppb düzeylerinde birlikte suya katıldığında suyun renk bakımından 1. kalite su sınıfına giremeyecek düzeye ulaştığı, ancak bu renk değişiminin insan gözüyle görülebilecek derecede olmadığı görülmüştür.

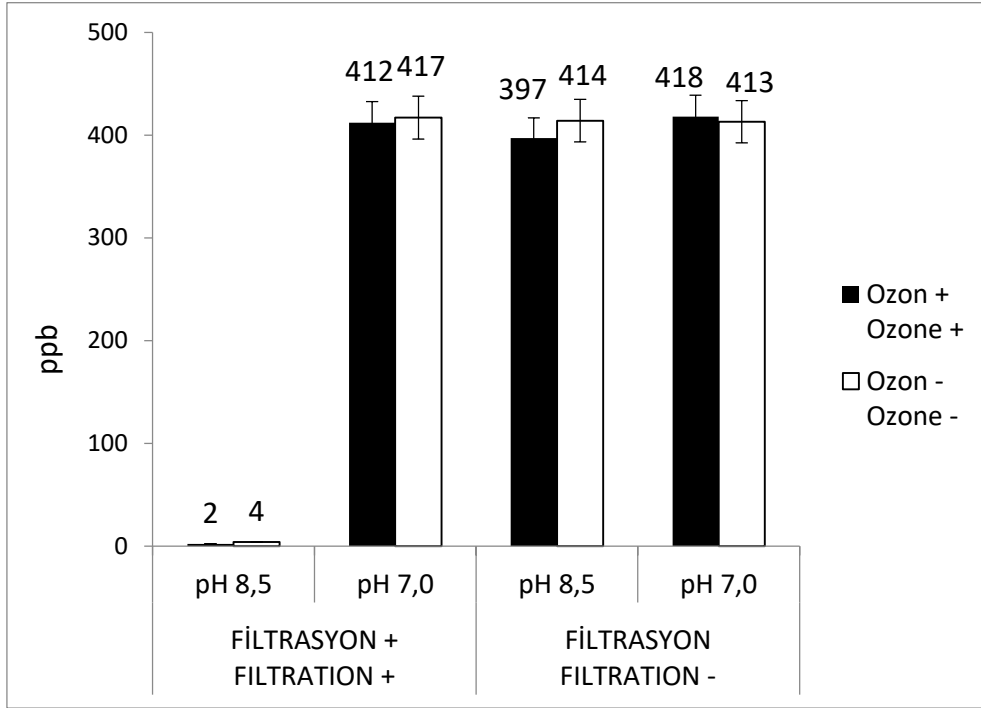
Ozonlama prosesinin ardından yüksek miktarlardaki Fe ve Mn içerikli suların artık 1. kalite su sınıfına giremediği anlaşılmıştır.

Ozonlama, Filtrasyon ve pH'nın Fe Giderimine Etkisi

Çalışmada 200 ve 400 ppb Fe içeren pH 7.0 ve pH 8.5'deki saf su örnekleri 4 farklı uygulamaya tabi tutulmuştur. İlk uygulamada örnekler ozonlanmış ve ardından 0.45 µm gözenek büyüklüğüne sahip CA filtreden süzölmüştür. İkinci uygulamada ozonlanan su örnekleri filtre edilmemiştir. Üçüncü uygulamada ise saf su örnekleri ozonlanmadan filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Dördüncü örnek ise üzerinde bir işlem yapılmamış olan Fe içeren su örneğidir. Bulgular Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.



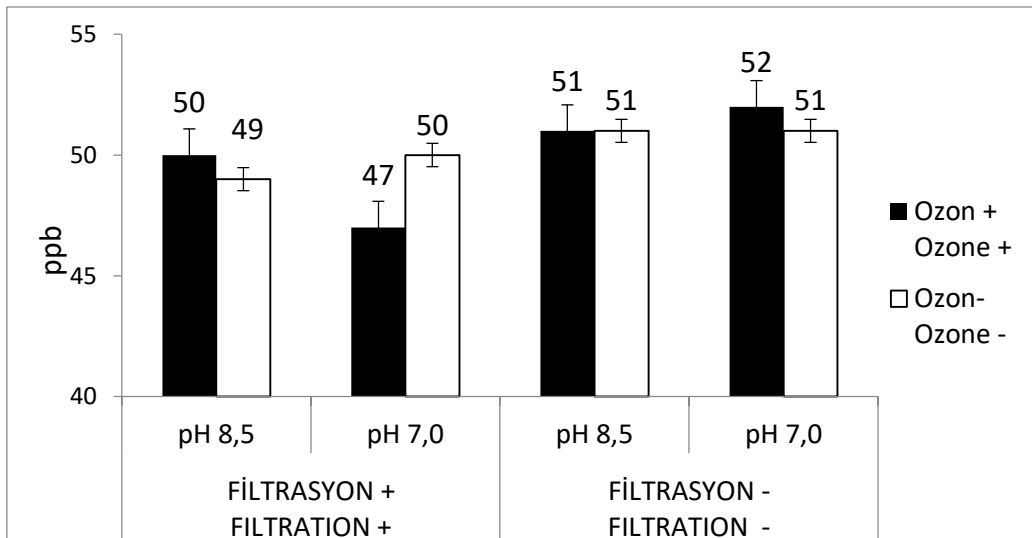
Şekil 1. Uygulamaların 200 ppb Fe giderimine etkisi
Figure 1. Effects of treatments on 200 ppb Fe removal



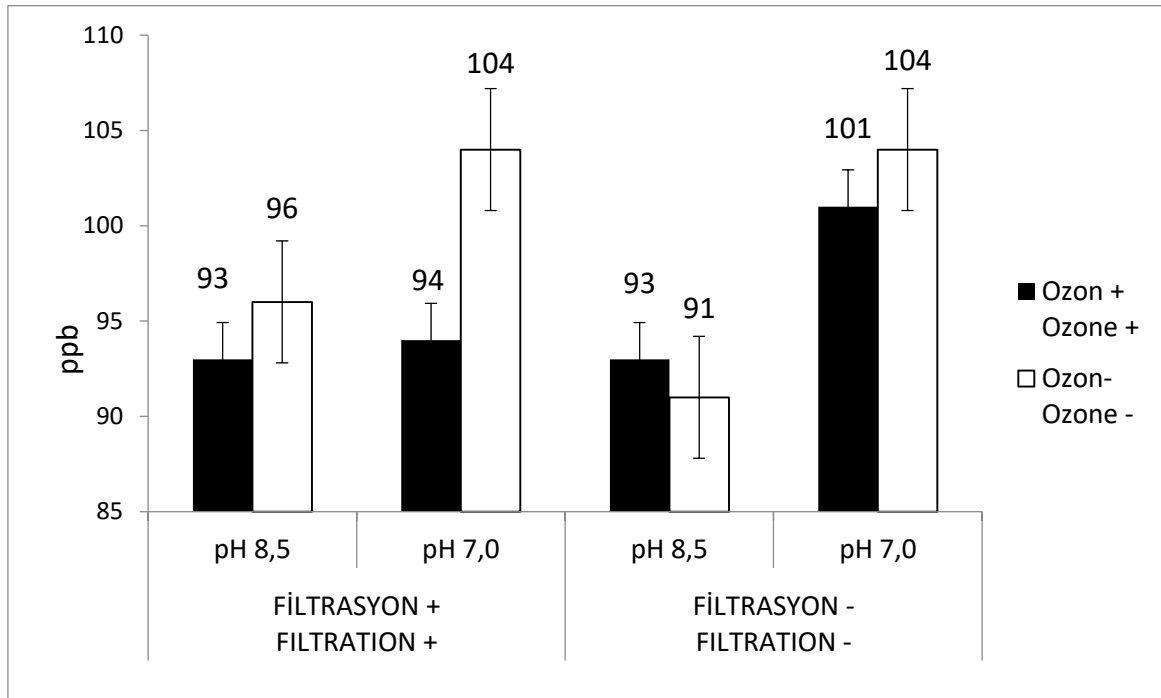
Şekil 2. Uygulamaların 400 ppb Fe giderimine etkisi
Figure 2. Effects of treatments on 400 ppb Fe removal

Örneklerde yapılan Fe analizinde 200 ppb Fe içeren pH 7.0'daki su örneklerinde ozonlama ve filtrasyon işlemlerinin Fe gideriminde herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Aynı pH'daki suların demir miktarı 400 ppb olduğunda yine bir giderimin olmadığı anlaşılmıştır. Su örneklerindeki Fe

düzeyi, yapılan ozonlama ve filtrasyon işlemlerinin giderim üzerinde bir rol oynamamıştır. Söz konusu örneklerin hiç birinde pH 7.0'deki sulardan Fe giderimi sağlanamamıştır (Şekil 3 ve Şekil 4).



Şekil 3. Uygulamaların 50 ppb Mn giderimine etkisi
Figure 3. Effects of treatments on 50 ppb Mn removal



Şekil 4. Uygulamaların 100 ppb Mn giderimine etkisi

Figure 4. Effects of treatments on 100 ppb Mn removal

pH 8.5'de yapılan çalışmalarda da pH 7.0'daki aynı uygulamalar yapılmıştır. Bu uygulamalarda ozonlama işlemine bağlı olmaksızın, yapılan filtrasyon işlemi ile Fe giderimi sağlanmıştır. Bu bulgular giderimde pH'nın ve filtrasyonun ozonlamadan daha önemli olduğunu göstermiştir (Şekil 3 ve Şekil 4).

Ustaoglu (2003)'nin yaptığı çalışmalar sonunda, asidik pH'lara göre bazik pH'larda (özellikle pH 8.5'de) sudaki demirin daha hızlı bir şekilde giderilebildiği görülmüştür. Çünkü ozon, düşük pH değerlerinde öncelikle moleküler ozon şeklinde reaksiyona girmektedir. Moleküler ozon seçici olduğundan reaksiyon yavaş ilerler. pH'nın yüksek olduğu durumlarda hızlı bir şekilde bozunur ve hidroksil radikallerine dönüşür. Bu radikaller seçici olmaması nedeniyle çok hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Ancak çalışmada, bazı durumların ozonun Fe giderimine tek başına yetemeyeceği ve suya CaCO_3 eklenerek alkalinitenin artırılması ile verim alınabileceği anlaşılmıştır.

Ozonlama, Filtrasyon ve pH'nın Mn Giderimine Etkisi

pH'sı 7.0 ve içerdiği Mn miktarı 50 ppb olan su örneklerinde ozon ve filtrasyon işlemlerinin Mn gideriminde herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Aynı pH'da olan sulara 100 ppb Mn katıldığında ise yine bir giderimin olmadığı anlaşılmıştır. pH 7.0'de suyun içerdiği Mn miktarından bağımsız olarak ozonlama ve filtrasyon işlemlerinin Mn gideriminde etkisi olmadığı anlaşılmıştır (Şekil 3 ve Şekil 4).

pH'sı 8.5'e ayarlanan su örneklerine 50 ve 100 ppb Mn ayrı ayrı katılıp üzerlerinde aynı işlemler uygulanmıştır. Mn içeren su örnekleri için ozon ve filtrasyon işlemi ile giderimde başarılı olunamamıştır. Buradan da Mn üzerinde tek başına ozon ve filtrasyon işleminin herhangi bir etkisinin olmadığı (Şekil 5 ve Şekil 6) görülmektedir. McKnight vd. (1993) tek başına ozonlama ve filtrasyonun bazı koşullarda Mn giderimine yetmeyeceğini, bu yüzden KMnO_4 takviyesi gerekebileceğini yaptıkları çalışmada göstermişlerdir. Paillard vd. (1989) ise pH 8.4'te sudaki Mn'in çeşitli ozon dozları ile

giderilemediğini fakat 120-130 mg/L CaCO₃ ilavesinin arıtım işlemini pozitif yönde etkileyerek manganın giderildiğini gözlemlemiştir.

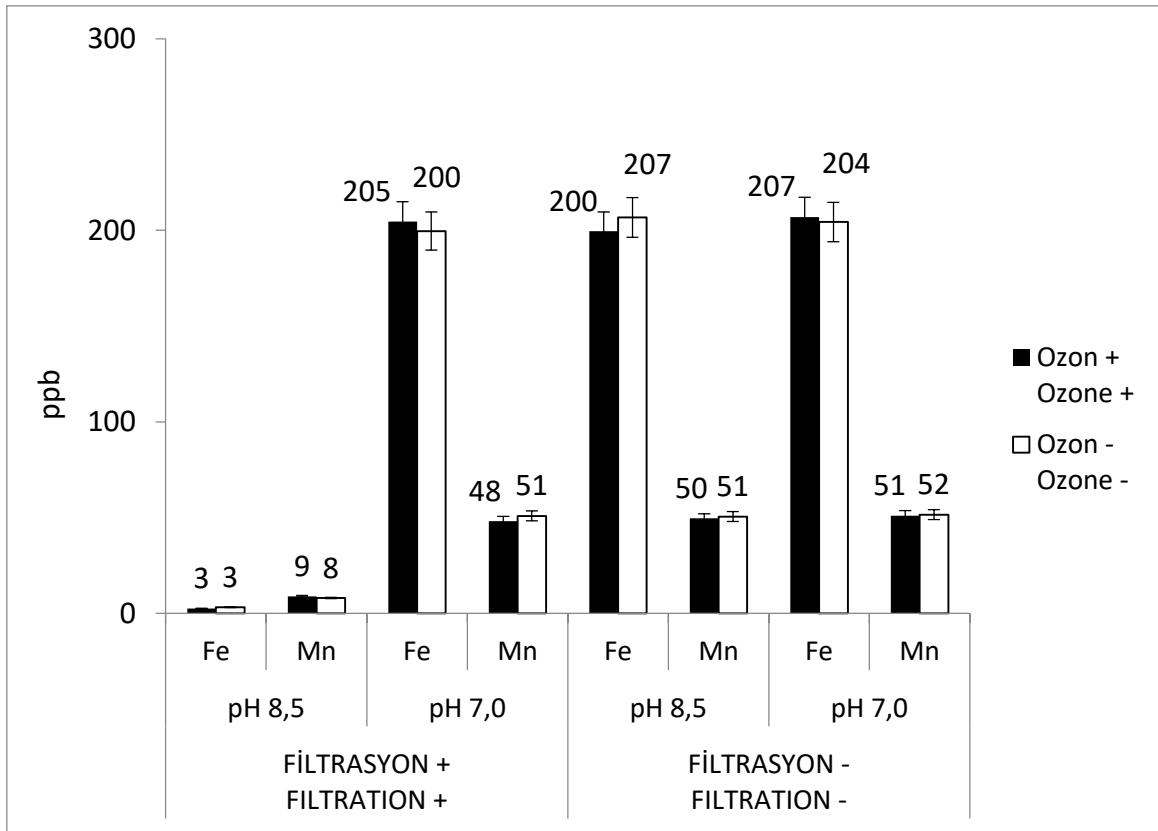
Yapılan başka bir çalışmada Mn giderimi için su alkalinitesinin gerektiği belirtilmiştir. Çünkü alkalinite artışı, stabiliteyi artırarak kullanılan ozon miktarını azaltmaktadır. Ayrıca alkalinitenin artması reaksiyon süresinde de azaltma meydana getirebilmektedir (Ustaoglu 2003).

Çalışmada saf su alkalinitesi ile çalışılması nedeniyle 5 dk ozonlamanın reaksiyon süresi

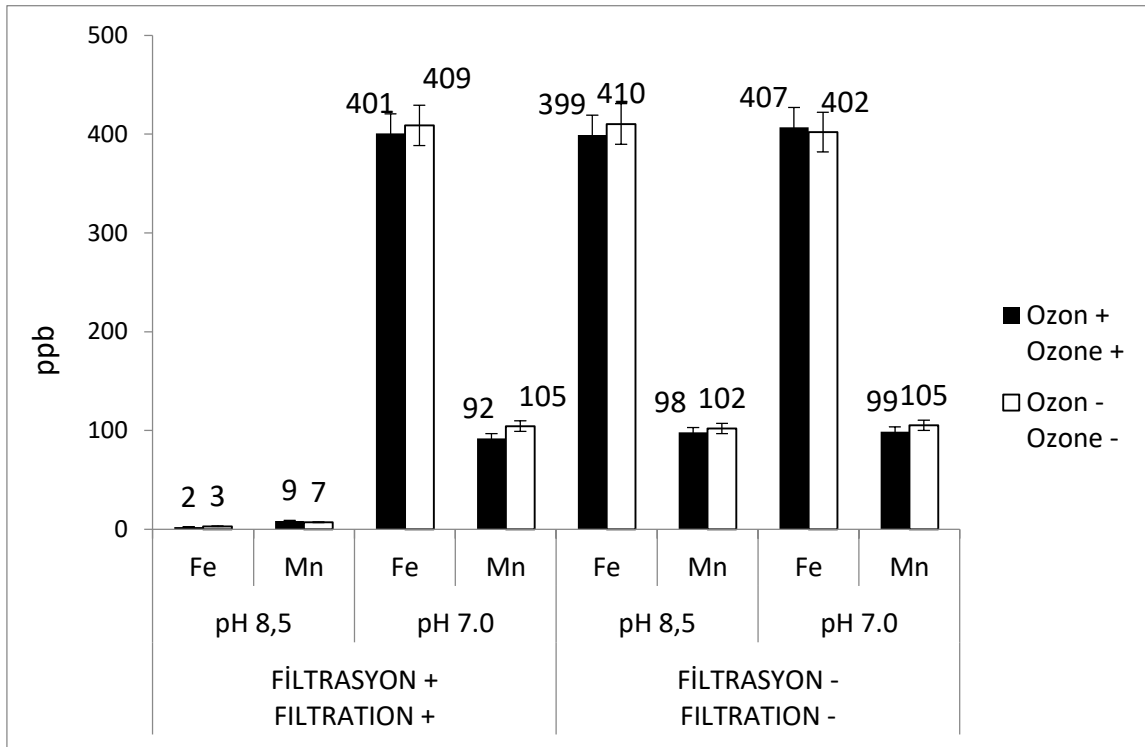
bakımından yetmediği ve ayrıca bu süre zarfında uygulanan ozon dozunun Mn gideriminde etkili olmadığı görülmüştür.

Ozonlama, Filtrasyon ve pH'nın Fe ve Mn'in Birlikte Giderimine Etkisi

Çalışmada 200 ppb Fe+50 ppb Mn ve 400 ppb Fe+100 ppb Mn içeren 7.0 ve 8.5 pH'daki saf su örnekleri yukarıda belirtildiği şekilde 4 farklı işleme tabi tutulmuştur. pH 7.0'de ozonlama ve filtrasyon işlemlerinin Fe ve Mn gideriminde herhangi bir etkisi gözlenmemiştir (Şekil 5 ve Şekil 6).



Şekil 5. Uygulamaların 200 ppb Fe+50 ppb Mn'in giderimine etkisi
Figure 5. Effects of treatments on 200 ppb Fe + 50 ppb Mn removal



Şekil 6. Uygulamaların 400 ppb Fe+100 ppb Mn'ın giderimine etkisi

Figure 6. Effects of treatments on 400 ppb Fe + 100 ppb Mn removal

pH 8.5'deki su örnekleri aynı işlemlere tabi tutulduktan sonra kalan element miktarları belirlenmiştir. Bu şartlarda tek başına ozonlama işlemi giderimde yeterli olmamıştır. Ozonlamayı takiben yapılan filtrasyon işlemi ile hem Fe hem Mn yaklaşık % 95 oranında giderilmiştir.

Mangan oksitlerin oldukça ince partiküller halinde bulunmaları nedeniyle bazı durumlarda filtrede tutunamazlar. Mangan, suya demir ile birlikte eklendiğinde ise oksitlenmiş demir, mangan oksit partikülleri ile kaplanır ve oksitlenen demir ile mangan filtrede birlikte tutunur (Post 1999, Özgün 2007). Eklenen demir konsantrasyonu arttıkça giderim veriminde artış olduğu görülmektedir (Özgün 2007). Giderim verimindeki bu artış, Mn(II)'nin demir oksitte adsorpsiyonu veya demir ve manganın birlikte çökmesi ile açıklanmıştır (Çelik 2011).

Bir çalışmada pH'nın artmasıyla artan oksijenin oksidasyon kinetiğini artırması nedeniyle elde edilen çökeltinin daha hızlı meydana geldiği belirlenmiş ve giderim veriminin daha fazla

olduğu belirtilmiştir (Çelik 2011). Pham vd. (2004)'nin çalışmalarında artan pH ile kompleksleşmenin artışı elektrostatik kuvvetlerin etkisi ile açıklanmıştır.

SONUÇ

Bu çalışmada suya eklenen Fe ile Mn düzeylerinin giderimi üzerine pH'nın, başlangıç Fe ve Mn dozunun, ozonlama ve filtrasyon işlemlerinin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada giderim işleminde suyun pH'sının etkili olduğu, suya katılan elementlerin başlangıç düzeyinin önemli olmadığı, tek başına ozonlama işleminin giderimi sağlamadığı, mutlaka filtrasyon ile desteklenmesi gerektiği anlaşılmıştır. Hatta bazı koşullarda filtrasyonun tek başına bile yetebildiği gözlemlenmiştir. Özellikle Mn giderimi için Mn'ın Fe ile birlikte bulunması gerektiği ve suyun pH'sının 8.5'e ayarlanarak filtre edilmesinin şart olduğu anlaşılmıştır. Buna göre;

(I) pH'sı 7.0 ve içerdiği Fe miktarı 200 ppb olan su örneklerinde, ozonlamanın tek başına herhangi bir etkisinin olmadığı, ozonlamanın ardından

yapılan filtrasyon işleminde de Fe taneciklerinin filtreye tutunmadığı gözlenmiştir. Suyun içerdiği Fe miktarı 400 ppb olduğunda da yine bir giderimin olmadığı anlaşılmıştır. Bu pH'da sudaki Fe miktarının düzeyinin, ozonlama ve filtrasyon işlemlerinin Fe giderimi üzerine etkisi olmadığı anlaşılmıştır.

(II) İçerdiği Mn miktarı 50 ppb ve pH'sı 7.0 olan su örneklerinde ozonlama ve filtrasyon işlemlerinin ayrı ayrı ve birlikte uygulanması ile Mn gideriminde herhangi bir sonuç alınamamıştır. Aynı pH'da olan sulara 100 ppb Mn katıldığında da durum aynıdır.

(III) Suya 200 ppb Fe ile 50 ppb Mn birlikte katıldığında, pH 7.0'da ozonlama ve filtrasyon işlemleriyle giderim verimi alınamamıştır. Bu pH'da olan sulara 400 ppb Fe ve 100 ppb Mn birlikte katıldığında da aynı şekilde bir giderimin olmadığı anlaşılmıştır. Bu pH'da sudaki Fe+Mn miktarının düzeyinin, ozonlama ve filtrasyon işlemlerinin Mn giderimi üzerinde etkili olmadığı anlaşılmıştır.

(IV) pH'sı 8.5'e ayarlanan su örneklerine 200 ve 400 ppb Fe ayrı ayrı katıldığında ozonlama işleminden bağımsız olarak filtrasyon işlemi ile Fe taneciklerinin filtreye tutunduğu gözlemlenmiştir. Böylece Fe giderimi için mutlaka alkali pH ve filtrasyon işleminin gerektiği, ancak ozonlamanın herhangi bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

(V) pH'sı 8.5 olan su örneklerine 50 ve 100 ppb Mn ayrı ayrı eklenip bu örnekler ozonlama, ozonlama+filtrasyon ve filtrasyon işlemlerine tabi tutulduğunda Mn giderimi üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

(VI) 200 ppb Fe+50 ppb Mn ve 400 ppb Fe+100 ppb Mn'ın ayrı ayrı eklendiği pH 8.5 olan sulara Mn, Fe ile birlikte suya katıldığında tek başına ozonlama yeterli olamamıştır. Ozonlamanın filtrasyon ile desteklenmesi halinde hem Fe hem Mn bakımından yaklaşık %95 oranında giderim sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

Anonim (2005a). İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. 17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete. 35s.

Anonim (2005b). Web Sitesi: <http://ozontek.com/turkish>. Erişim Tarihi: 15.05.2019.

Anonim (2016). Manganese in drinking water. Document for public consultation. Government of Canada Publications, 116p, Canada.

Çakmacı, M. (2006). Sulardaki Fe(II) konsantrasyonu ile filtre yük kayıpları arasındaki ilişkinin araştırılması. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 178s, İstanbul.

Çakmacı, M., Özkaya, B., Yetilmezsoy, K., Demir, S. (2013). Su arıtma tesislerinin tasarım ve işletme esasları. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü Yayını 570s, Ankara.

Çelik, S. Ö. (2011). Fe(II) ve Mn(II)'ın birlikte giderimine DOM etkisi ve batık membran filtrelerle ileri arıtımı. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 183s, İstanbul.

McKnight, K. F., Carlson, M., Fortin, P., Ziesmer, C. (1993). Comparison of ozone efficiency for manganese oxidation between raw and settled water. *Ozone: Sci Eng*, 15(4): 331-341.

Nagayoshi, M., Fukuizumi, T., Kitamura, C., Yano, J., Terashita, M., Nishihara, T. (2004). Efficacy of ozone on survival and permeability of oral microorganisms. *Oral Micro Immunol*, 19: 240-246.

Oğuz, T. C. (2015). İçme suyu arıtımında yaygın olarak karşılaşılan su kalite problemleri ve arıtımı için çözüm önerileri. Uzmanlık Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, 102s, İstanbul.

Özgül, H. (2007). Oksidasyon ve filtrasyon aşamalarında sulara mangan giderimini etkileyen bazı faktörlerin araştırılması. Yüksek Lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 106s, İstanbul.

- Öztekin, S., Zorlugenç, B., Kıroğlu, Z. F. (2006). Effects of ozone treatment on microflora of dried figs. *J Food Eng*, 75 (3): 396-399.
- Paillard, H., Legube, B., Bourbigot, M. M., Lefebvre, E. (1989). Iron and manganese removal with ozonation in the presence of humic substances. *Ozone: Sci Eng*, 11: 93-114.
- Pham, A. N., Rose A. L., Feitz, A. J., Waite T. D. (2004). The effect of dissolved natural organic matter on the rate of removal of ferrous iron in freshwaters. *Water Sci Tech*, 4: 213-219.
- Post, J. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *PNAS*, 96: 3447-3454.
- Rakness, K. L., Gordon, G., Langlais, B., Masschelein, W., Matsumoto, N., Richard, Y., Robson, C. M., Somiya, I. (1996). Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. *Ozone: Sci Eng*, 18: 209-229.
- Sharma, S. K., Petrusevski, B., Schippers, J. C. 2002. Characterization of coated sand from iron removal plants. *Water Supply*, 2(2): 247-257.
- TS-9748 EN 27888 (2012a). Su kalitesi-Elektriksel iletkenlik tayini. Türk Standartları Enstitüsü, ICS 13.060.01.
- TS EN ISO 7887 (2012b). Su Kalitesi- Su renginin muayene ve tayini. Türk Standartları Enstitüsü, ICS 13.060. 60.
- TS EN ISO 10523 (2013). Su kalitesi-pH tayini. Türk Standartları Enstitüsü, ICS 13.060.50
- Ustaoglu, M. A. (2003). Ön ozonlamanın Mn(II) oksidasyonunun verimi üzerindeki etkilerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 73s, İstanbul.
- Yardımcımar, M. (2001). İstanbul Su Arıtma Tesislerinde Demir-Mangan Problemi Üzerine Bir Çalışma. Yüksek Lisans Tezi. İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 117s, İstanbul.